

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

H01F 1/44

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/32321

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

4. September 1997 (04.09.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE97/00443

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 09 281.7 196 54 864.0

27. Februar 1996 (27.02.96) DE 27. Februar 1996 (27.02.96)

DE

(71)(72) Anmelder und Erfinder: HÄHNDEL, Thomas [DE/DE]; Kirchstrasse 20, D-06809 Roitzsch (DE). STAHLMANN, Hanns-Dietrich [DE/DE]; Obstallee 29, D-13593 Berlin (DE). NETHE, Arnim [DE/DE]; Sternstrasse 4, D-13359 Berlin (DE). MÜLLER, Johannes [DE/DE]; Güntzelstrasse 63, D-10717 Berlin (DE). BUSKE, Norbert [DE/DE]; Eschenbachstrasse 4, D-12437 Berlin (DE). REHFELD, Armin [DE/DE]; Tempelhofer Damm 56, D-12101 Berlin (DE).

(74) Anwalt: SELTMANN, Reinhard; Pätzelt & Seltmann, Burgstrasse 9, D-03046 Cottbus (DE).

### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: MAGNETIC FLUID WITH HIGH SATURATION MAGNETISATION

(54) Bezeichnung: MAGNETOFLUID MIT HOHER SÄTTIGUNGSMAGNETISIERUNG

### (57) Abstract

The aim of the invention is to create a magnetic fluid with high saturation magnetisation and a saturation concentration above 100 mT in order to transmit greater loads. This is done according to the invention by forming stable dispersions in carrier fluids of cobalt and nanometer particles modified with adsorption layers. The volume concentration of the ferromagnetic components is between 5 and 35 %, preferably 15 and 30 %, and the volume concentration of the modified particles (bare particles with adsorption coating) is up to 50 vol. %.

### (57) Zusammenfassung

Aufgabe der Erfindung war es, ein Magnetofluid mit hoher Sättigungsmagnetisierung zu schaffen, das eine Sättigungskonzentration aufweist, die über 100 mT liegt, um höhere Kräfte übertragen zu können. Erfindungsgemäß erfolgt das, indem mit monomolekularen Adsorptionsschichten modifizierte Kobalt- und Nanometerteilchen in Trägerflüssigkeiten stabil dispergiert werden, wobei die Volumenkonzentration der ferromagnetischen Komponente 5 bis 35 Prozent, vorrangig 15 bis 30 %, und die Volumenkonzentration der modifizierten Teilchen (nackte Teilchen mit Adsorptionshülle) bis zu 50 Volumen-Prozent beträgt.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JР	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasillen	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tedschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Magnetofluid mit hoher Sättigungsmagnetisierung

Magnetflüssigkeiten sind sogenannte "smarte" Werkstoffe, die in Wechselwirkung mit starken äußeren Magnetfeldern oder Magnetfeldgradienten sowohl lokal fixiert werden, als auch, sogar entgegen der Schwerkraft, in vorher bestimmte Positionen gebracht werden können. Dabei bleibt ihre kolloidale Stabilität erhalten, und sie verhalten sich wie eine kontinuierliche flüssige Phase. Üblicherweise wurde dafür der Begriff eines Magnetofluids geprägt.

Entscheidender Faktor für deren Güte ist der Wert der Sättigungsmagnetisierung, denn dieser geht proportional in die spezifische Wechselwirkungskraft des Magnetofluids mit dem äußeren Magnetfeld ein.

Die Magnetofluide werden in Blutpumpen, zur Herstellung von Magnetofluidsensoren mit hoher Empfindlichkeit oder von Magnetofluiddichtungen mit höherer Abdichtungsleistung verwendet.

Allgemein sind derartige Magnetofluide stabile Dispersionen mit superparamagnetischen Eigenschaften und setzen sich aus ferri- oder ferromagnetischen Nanometerteilchen, grenzflächenaktiven Stoffen und einer Trägerflüssigkeit zusammen. Die grenzflächenaktiven Stoffe bewirken eine Dispergierung und kolloidale Stabilisierung der Teilchen in den Trägerflüssigkeiten.

Als Trägerflüssigkeiten werden die unterschiedlichsten Trägerflüssigkeiten verwendet, wie Wasser, Kohlenwasserstoffe, Perfluorkohlenstoffether, Diester und Silikonöle. Als magnetische Komponente wird Magnetit, welches mit speziellen grenzflächenaktiven Stoffen, wie mittelkettigen organischen Säuren, modifiziert ist, eingesetzt.

Kommerziell werden Magnetofluide mit Sättigungsmagnetisierungen von 10 bis 40 mT (Ferrofluidics Corporation) und mit bis zu 90 mT angeboten.

Bekannt ist auch die Herstellung von Magnetflüssigkeiten, die metallische Nanometerteilchen anstelle von Magnetitteilchen enthalten. Typische ferromagnetische Metalle sind Eisen, Kobalt und Nickel, deren Teilchen durch Thermolyse ihrer Carbonyle oder über Aerosolbildung hergestellt werden.

Als Stabilisatoren sind Polymere, wie Polybutadienderivate mit einem Molekulargewicht von mindestens 1000 oder Polybutenylsuccinpolyamin und Tenside, wie öllösliche Alkylsulfonate oder Sarkosyl-O und Duomeen-TDO beschrieben. Der Wert der Sättigungsmagnetisierung liegt allerdings weit unter unter 30 mT, meist nur bei 5mT. Damit können regelmäßig ebenfalls auch nur geringe Kräfte übertragen werden.

Dementsprechend sind die Tensidkonzentrationen im Lösungsmittel so niedrig, daß die kritische Mizellbildungskonzentration für die inversen Mizellen nicht erreicht wird.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Magnetofluid zu schaffen, das eine Sättigungskonzentration aufweist, die über 100 mT liegt, um höhere Kräfte übertragen zu können.

Erfindungsgemäß erfolgt das, indem mit monomolekularen Adsorptionsschichten modifizierte Kobalt- und Nanometerteilchen in Trägerflüssigkeiten stabil dispergiert werden, wobei die Volumenkonzentration der ferromagnetischen Komponente 5 bis 35 Prozent, vorrangig 15 bis 30 %, und die Volumenkonzentration der modifizierten Teilchen (nackte Teilchen mit Adsorptionshülle) bis zu 50 Volumen-Prozent beträgt.

Aufgrund der hohen Volumenkonzentration der ferromagnetischen Komponente und des gegenüber Magnetit um den Faktor 3 bis 4mal höheren Wertes für die Sättigungsmagnetisierung der nackten Teilchen, die eine Größe von 5 bis 20 nm haben, ergibt sich ein Wert für die Sättigungsmagnetisierung zwischen 100 und 400 mT, vorrangig jedoch zwischen 150 und 300 mT.

Die Herstellung der modifizierten Teilchen erfolgt nach den bekannten chemischen Verfahren über Keimbildungs-/Kristallwachstunmsprozesse, nämlich der Thermolyse ihrer Karbonyle direkt in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Polymeren oder Tensiden. Erfindungsgemäß werden zur Herstellung von Eisen-Nanometerteilchen Polymere oder Tenside mit reaktionsfähigen Stickstoffverbindungen deutlich oberhalb der kritischen inversen Mizellbildungskonzentration eingesetzt. Desgleichen werden für die Stabilisierung der Kobaltteilchen Polymere oder Tenside mit reaktionsfähigen Sulfo- oder Stickstoffverbindungen, ebenfalls oberhalb ihrer Mizellbildungskonzentration, eingesetzt.

Die reaktionsfähigen Gruppen werden an der Oberfläche der metallischen Teilchen unter Bildung monomolekularer Schichten adsorbiert. Die starke Adsorptionsfähigkeit und feste Bindung der Tenside führt dazu, daß diese eine oxidationshemmende Wirkung für die ferromagnetischen Teilchen haben.

Zur Herstellung einer Magnetflüssigkeit mit hoher Sättigungsmagnetisierung werden ferromagnetische Teilchen müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllt werden: Einsatz von ferromagnetischen Teilchen, wie Eisen und Kobalt, die eine 3 bis 4-fach höhere Sättigungsmagnetisierung als Magnetitteilchen besitzen; Einsatz von Eisen- und Kobaltteilchen in Teilchengrößen bis zu 20 nm unter Berücksichtigung der Gewährleistung einer ausreichenden kolloidalen Teilchenstabilität; Einsatz von Polymeren und/oder Tensiden, die monomolekular adsorbieren mit Schichtdicken von 1,2 bis 2 nm unter Berücksichtigung der Gewährleistung einer ausreichenden kolloidalen Teilchenstabilität.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ferromagnetische Eisen- oder Kobaltteilchen, die mit monomolekularen Adsorptionsschichten umhüllt sind, noch kolloidal stabil in Trägerflüssigkeiten dispergierbar sind, wenn das Verhältnis der Radien der nackten zu den modifizierten Teilchen 1.10 bis 1.30, vorzugsweise 1.15 bis 1.20 beträgt. Dadurch wird ein Feststoffgehalt der ferromagnetischen Komponente von 5 bis 35 Vol% erreicht, was wiederum die Sättigungsmagnetisierung bis auf 400 mT anhebt.

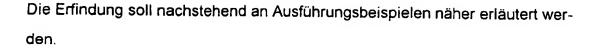
Das Magnetofluid soll auch bei hoher Teilchenkonzentration noch fließfähig bleiben. Das wird erreicht, daß einmal die Viskosität der Trägerflüssigkeit bei Raumtemperatur zwischen 0,7 und 10 mPas, hauptsächlich zwischen 1 und 5 mPas liegt und daß nur die notwendige Menge an Polymer und/oder Tensid in der Trägerflüssigkeit gelöst ist.

WO 97/32321 PCT/DE97/00443

Die Herstellung der Kobalt- und Eisen-Nanometerteilchen erfolgt durch Modifizierung der gemäß dem Stand der Technik beschriebenen chemischen Methoden durch Thermolyse ihrer Karbonyle in organischen Trägerflüssigkeiten. Zur Herstellung hochkonzentrierter Teilchen werden 1molare Metallcarbonyllösungen eingesetzt. Dabei entstehen durch die Thermolyse eine weitaus größere Zahl von metallischen Keimen als bei den beschriebenen Methoden. Um die Stabilität und die Monodispersität der Teilchen zu sichern, wurde von Beginn an die Konzentration der Tenside/Polymere in der Lösung deutlich oberhalb ihrer Mizellbildungskonzentration gehalten. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß die Keimbildung der metallischen Teilchen innerhalb des Hohlraumes der inversen Mizelle stattfindet und somit in direkter Nähe der zur nackten Teilchenoberfläche befähigten reaktionsfähigen Gruppen der Tenside/Polymere. Natürlich läuft diese Reaktion ausschließlich unter Luft- und Wasserabschluß ab.

Die Teilchengröße des nackten Metallkernes kann durch die Reaktionsführung (Temperatur), durch die chemische Zusammensetzung und Konzentration der Reaktionspartner, insbesondere die chemische Zusammesetzung des Lösungsmittels, gesteuert verändert werden.

Kobalt- und insbesondere Eisenteilchen neigen in Kontakt mit Luft zur Oxidation zu unmagnetischen Teilchen, wenn die Oberfläche nicht geschützt (passiviert) ist. Ein Schutz kann auch durch die chemische Adsorption von Tensiden/Polymeren erfolgen, insbesondere von Tensiden mit inneren Ladungen, wie sie die Betainstruktur ist. Durch den Einsatz solcher bifunktioneller Tenside, die sowohl die kolloidale als auch die chemische Stabilisierung der ferromagnetischen Teilchen bewirken, kann die Halbwertzeit der Oxidation in Größenordnungen verringert werden.



### Ausführungsbeispiel 1:

40g Dicobaltoctacarbonyl werden mit 100 ml wasserfreiem 1,3,5 Triisopropylbenzen (Siedepunkt 235° C) vermischt, in dem vorher 8 g entwässertes Natrium bis(ehtyl, hexyl)sulfosuccinat gelöst worden war.

Die Mischung wird in einen Dreihalskolben mit Rührer, Kühler und Gaseinleitungsrohr gegeben und bei 120°C unter Reinst-Argon erhitzt, bis die Kohlenmonoxidbildung beendet ist. Die gebildete Co-Magnetflüssigkeit hat einen Ms-Wert von 30 mT. Ihre Magnetisierungskurve hat keine Hysterese; die Viskosität beträgt nur 4 mPas. Die Halbwertszeit der Oxidation liegt bei mehreren Monaten. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Ms-Wert bis auf 250 mT erhöht.

### Ausführungsbeispiel 2:

50 g Eisenpentacarbonyl werden wie im Beispiel 1, zusammen mit einer Mischung von 10 g Oleylsarkosid und 10 g Polyisobutylensuccinimid in 100 ml wasserfreies Dekan bei einer Tempeartur von 180°C in eine Tensidlösung getropft. Die Lösung wird danach solange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Bildung von Kohlenmonoxid beendet ist.

WO 97/32321 PCT/DE97/00443

Der Ms-Wert der gebildeten Eisen-Magnetflüssigkeit von 150 mT wurde durch teilweises Verdampfen des Dekans auf 250 mT erhöht. Das Produkt hat keine Hysterese in der Magnetisierungskurve und seine Viskosität liegt bei 2 Pas. Die Halbwertszeit der Oxidation in Kontakt mit Luft beträgt mehrere Wochen.

### Schutzansprüche:

- 1. Magnetofluid mit extrem hoher Sättigungsmagnetisierung, bei dem die Teilchengröße der ferromagnetischen Komponente 5 bis 20 nm beträgt und das fein verteilte mit monomolekularen Adsorptionsschichten modifizierte Kobalt- und Eisen-Nanometerteilchen in niedrig viskosen Trägerflüssigkeiten enthält, wobei die Volumenkonzentration der ferromagnetischen Komponente 5 bis 35 Volumen% und die Volumenkonzentration der modifizierten Teilchen bis zu 50 Volumen% sowie die Viskosität der Trägerflüssigkeit 0,7 bis 10 mPas beträgt.
- Magnetofluid nach Anspruch1, bei dem als Reaktionslösung eine 1molare Metallcarbonyllösung eingesetzt ist.
- Magnetofluid nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem der Anteil der ferromagnetischen Komponente 20 bis 30 Volumen% beträgt.
- 4. Magnetofluid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Viskosität der Trägerflüssigkeit bei Raumtemperatur 0,8 bis 2mPas beträgt.
- Magnetofluid nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Tenside und/oder Polymere korrosionsinhibierende Eigenschaften aufweisen.

	INTERNATIONAL SEARCH R	EPORT   I sational Ar	phication No
			7/00443
	IFICATION OF SUBJECT MATTER H01F1/44		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national classifi	ication and IPC	
B. FIELDS	SSEARCHED		
IPC 6	tocumentation searched (classification system followed by classification HOIF	on symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the field	s searched
Electronic	data base consulted during the international search (name of data base	e and, where practical, search terms used	d)
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	levant passages	Relevant to claim No.
Х	IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, vol. 17, no. 6, November 1981, NE US.	W YORK	1,4
	pages 2923-2928, XP002033937 J.POPPLEWELL ET AL: "Ferromagnet liquids-their magnetic properties applications" see page 2923 see page 2924, column 2, paragrap see page 2925, column 1, paragrap figure 1	and h 2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 007 (C-673), 10 Jan & JP 01 254243 A (COSMO OIL CO L October 1989, see abstract		1
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are liste	d in annex.
'A' docum consider 'E' earlier filling 'L' docum which citatic 'O' docum other	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date each which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) each referring to an oral disclosure, use, exhibition or means sent published prior to the international filing date but	T' later document published after the i or priority date and not in conflict cited to understand the principle or invention  'X' document of particular relevance; the cannot be considered novel or can involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an adocument is combined with one or ments, such combination being obtain the art.  '&' document member of the same pate	with the application but  Theory underlying the  the claimed invention not be considered to document is taken alone the claimed invention inventive step when the more other such docu- rious to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international	search report
2	27 June 1997		

. 1

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decanniere, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

DE 97/00443

		/DE 97/00443
C (Coupura	1000) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 294 (E-544), 22 September 1987 & JP 62 093910 A (NATL RES INST FOR METALS), 30 April 1987, see abstract	1,2
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 294 (E-544), 22 September 1987 & JP 62 093911 A (NATL RES INST FOR METALS), 30 April 1987, see abstract	1,2
A	IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, vol. 24, no. 2, 1 March 1988, pages 1644-1646, XP000174167 LAMBRICK D B ET AL: "THE PREPARATION OF CO/FE ALLOY FINE PARTICLES FROM HFEC03(CO)12" see page 1645, column 2, paragraph 3; figure 3	1,2,4
A	US 3 284 358 A (J.R.THOMAS ET AL) 8 November 1966 see column 1, line 44 - column 2, line 11; claim 1; example 1	1,2,4,5
A .	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 169 (E-328), 13 July 1985 & JP 60 043803 A (PIONEER KK), 8 March 1985, see abstract	

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

T/DE 97/00443

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3284358 A	08-11-66	NONE	
			·
		•	
			!

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
T/DE 97/00443

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 H01F1/44	
	and a smith

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 H01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Bd. 17, Nr. 6, November 1981, NEW YORK US, Seiten 2923-2928, XP002033937 J.POPPLEWELL ET AL: "Ferromagnetic liquids-their magnetic properties and applications" siehe Seite 2923 siehe Seite 2924, Spalte 2, Absatz 2 siehe Seite 2925, Spalte 1, Absatz 2; Abbildung 1	1,4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 007 (C-673), 10.Januar 1989 & JP 01 254243 A (COSMO OIL CO LTD), 11.Oktober 1989, siehe Zusammenfassung -/	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	Siche Anhang Patentfamilie
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:  'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werder soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden  1 'Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindt kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird un diese Verbindung für einen Fachmann nahelierend ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27.Juni 1997	<b>1 1</b> . 07. <b>97</b>
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fazc (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Decanniere, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationale	s Aktenzeichen
/DE	97/00443

y DE	9//00443
ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 294 (E-544), 22.September 1987 & JP 62 093910 A (NATL RES INST FOR METALS), 30.April 1987, siehe Zusammenfassung	1,2
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 294 (E-544), 22.September 1987 & JP 62 093911 A (NATL RES INST FOR METALS), 30.April 1987, siehe Zusammenfassung	1,2
IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Bd. 24, Nr. 2, 1.März 1988, Seiten 1644-1646, XP000174167 LAMBRICK D B ET AL: "THE PREPARATION OF CO/FE ALLOY FINE PARTICLES FROM HFECO3(CO)12" siehe Seite 1645, Spalte 2, Absatz 3; Abbildung 3	1,2,4
US 3 284 358 A (J.R.THOMAS ET AL) 8.November 1966 siehe Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 11; Anspruch 1; Beispiel 1	1,2,4,5
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 169 (E-328), 13.Juli 1985 & JP 60 043803 A (PIONEER KK), 8.März 1985, siehe Zusammenfassung	
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 294 (E-544), 22.September 1987 & JP 62 093910 A (NATL RES INST FOR METALS), 30.April 1987, siehe Zusammenfassung  PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 294 (E-544), 22.September 1987  A JP 62 093911 A (NATL RES INST FOR METALS), 30.April 1987, siehe Zusammenfassung  PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 294 (E-544), 22.September 1987 A JP 62 093911 A (NATL RES INST FOR METALS), 30.April 1987, siehe Zusammenfassung  IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Bd. 24, Nr. 2, 1.März 1988, Seiten 1644-1646, XP000174167 LAMBRICK D B ET AL: "THE PREPARATION OF CO/FE ALLOY FINE PARTICLES FROM HFECO3(CO)12" siehe Seite 1645, Spalte 2, Absatz 3; Abbildung 3  US 3 284 358 A (J.R.THOMAS ET AL) 8.November 1966 siehe Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 11; Anspruch 1; Beispiel 1  PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 169 (E-328), 13.Juli 1985 A JP 60 043803 A (PIONEER KK), 8.März 1985,

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffer ngen, die zur selben Patentfamilie gehören

T/DE 97/00443

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(cr) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3284358 A	08-11-66	KEINE	
			·
.•			